

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 50 933.9

Anmeldetag: 13. Oktober 2000

Anmelder/Inhaber: Ciba Spezialitätenchemie Pfersee GmbH,
86462 Langweid/DE

Bezeichnung: Polysiloxane mit quaternären, Stickstoffatome auf-
weisenden Gruppen

IPC: C 08 G, C 08 L, C 09 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 18. November 2004
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, which appears to read "Brosig".

Brosig

Polysiloxane mit quaternären, Stickstoffatome aufweisenden Gruppen

5

Die Erfindung betrifft Polyorganosiloxane, welche mindestens eine quaternäre, mindestens ein Stickstoffatom aufweisende Gruppe und mindestens einen weiteren polaren Rest enthalten. Sie betrifft ferner die Behandlung von Fasermaterialien mit wäßrigen Dispersionen, die solche 10 Polyorganosiloxane enthalten.

Es ist bekannt, Fasermaterialien, insbesondere textile Flächengebilde, mit Polyorganosiloxanen zu behandeln. Den Fasermaterialien lassen sich dadurch vorteilhafte Eigenschaften wie z.B. angenehm weicher Griff verleihen. Polyorganosiloxane, welche quaternäre, ein Stickstoffatom aufweisende Gruppen enthalten und ihre Verwendung zur Behandlung von Fasermaterialien sind ebenfalls bekannt, beispielsweise aus der DE-A 196 52 524. 15

Es hat sich gezeigt, daß die in der genannten DE-A beschriebenen wäßrigen Zusammensetzungen neben Vorteilen auch Nachteile aufweisen, z.B. bezüglich zu stark ausgeprägter Tendenz zur Schaumbildung und nicht für alle Einsatzzwecke ausreichenden Hydrophilieeigenschaften. Ferner ist die Stabilität (Homogenität) der dort genannten wäßrigen Zusammensetzungen bei Lagerung nicht immer optimal, insbesondere wenn sie weitere Produkte wie z.B. Fluorpolymere für die ölabweisende Ausrüstung von Geweben enthalten. Zur Erzielung ausreichender Stabilität sind in einigen Fällen bei den Zusammensetzungen der DE-A höhere Mengen an Dispergatoren erforderlich. Außerdem läuft die Quaternisierung der zugrundeliegenden aminofunktionellen Polysiloxane nicht immer mit der gewünschten Geschwindigkeit 20 25 ab.

Die Aufgabe, welche der vorliegenden Erfindung zugrundelag, bestand darin, Polyorganosiloxane zur Verfügung zu stellen, welche die oben genannten Nachteile nicht aufweisen und wel-

che sich in Form wäßriger Dispersionen oder Lösungen hervorragend zur Behandlung von Fasermaterialien eignen.

Die Aufgabe wurde gelöst durch ein fließfähiges, nichtvernetztes Polysiloxan, welches folgende Struktureinheiten

5 —Si(CH₃)₂—O—,

—Si(CH₃) (Z)—O—

und

—Si(CH₃) (X)—O—

sowie gegebenenfalls folgende Struktureinheit aufweist,

10 —Si(CH₃) —O—,



wobei diese Struktureinheiten beliebig über die Polysiloxankette verteilt sein können,

15 wobei die beiden Endgruppen des Polyorganosiloxans durch Einheiten der Formel

(CH₃) (Y₂) Si—O—

gebildet werden,

worin alle anwesenden Reste Z unabhängig voneinander für CH₃ oder für einen Rest der Formel (I)

20



stehen

oder für einen Rest dieser Formel (I) stehen, in dem eines oder mehrere der anwesenden Stickstoffatome in quaternisierter Form vorliegen,

wobei X für CH₃ oder für einen Rest der Formel (II)



steht, wobei alle Reste R unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, alle Reste R¹, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für H oder CH₃, alle Reste R² unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkylenrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen und jeweils höchstens einer der Reste R⁴ und R⁵ für CH₃ steht,

b für eine Zahl von 2 bis 6 steht,

c für 0 oder 1 steht,

35 d für eine Zahl von 2 bis 25 steht,

wobei alle anwesenden Reste Y unabhängig voneinander für einen Rest der Formel (I) stehen oder für einen Rest der Formel (I), in dem eines oder mehrere der Stickstoffatome in quaternisierter Form vorliegen, oder wobei alle Reste Y unabhängig voneinander für einen Rest der Formel (III) oder (IV) oder (V)

5



stehen,

10 wobei B der einwertige, von Ethylenoxid abgeleitete Rest oder ein Rest der Formel



oder wobei alle Reste Y unabhängig voneinander für

CH₃, OH oder OR stehen,

wobei das Polysiloxan mindestens einen Rest der Formel (I) enthält, in dem mindestens ein

15 Stickstoffatom an 4 Kohlenstoffatome gebunden ist und somit in quaternisierter Form vorliegt, wobei das zugehörige Anion das Methylsulfatanion, das Chloridanion, das Benzolsulfonatanion oder ein Toluolsulfonatanion ist,

wobei für den Fall, daß das Polysiloxan keinen Rest der Formel (II) enthält, mindestens einer der Reste Y ein Rest der Formel (I), (III), (IV) oder der Formel (V) ist.

20 Erfindungsgemäße Polyorganosiloxane liegen bevorzugt in Form wässriger Lösungen oder Dispersionen vor. Diese enthalten bevorzugt 5 bis 60 Gew% an erfindungsgemäßem Polyorganosiloxan. Je nach chemischer Natur des Polysiloxans ist es möglich, daß dieses in Wasser löslich oder selbstdispersierbar ist, insbesondere dann, wenn Reste X der Formel (II) anwesend sind. In den übrigen Fällen lassen sich sehr stabile wässrige Dispersionen durch Zusatz eines oder mehrerer Dispergatoren erhalten. Als Dispergatoren geeignet sind oberflächenaktive Verbindungen, welche dem Fachmann auf dem Gebiet der Silikonemulsionen bekannt sind. Insbesondere sind hier nichtionogene Produkte zu nennen wie Fettalkoholethoxilate, Fettsäureethoxilate oder ethoxilierte Fettamine, oder kationaktive Dispergatoren wie z.B. quaternierte Ammoniumsalze. Die Menge des Dispergators liegt beispielsweise im Bereich von 2 bis 10

30 Gew%, bezogen auf Gesamtdispersion. Die Herstellung der Dispersionen kann nach allgemein bekannten Verfahren für die Dispergierung von Polysiloxanen erfolgen.

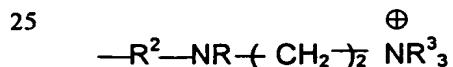
Erfindungsgemäße Polyorganosiloxane in Form wässriger Dispersionen oder Lösungen eignen sich ausgezeichnet zur Behandlung von Fasermaterialien, insbesondere textilen Flächengebilden, im Rahmen der Textilausrüstung bzw. -veredlung. Die Lösungen oder Dispersionen können zu diesem Zweck noch weitere, aus der Textilausrüstung bekannte Produkte enthalten,

wie z.B. Polymere mit Perfluoralkylgruppen zur Erzielung ölabweisender Eigenschaften, Fett-säurealkanolamide, Wachse in dispergierter Form oder weitere Polyorganosiloxane. Die Appli-
kation der wässrigen Lösungen oder Dispersionen auf die Fasermaterialien und die anschlie-
ßende Weiterverarbeitung können nach allgemein bekannten Methoden erfolgen. Vorzugs-
weise erfolgt die Applikation mittels eines Foulardprozesses. Die Fasermaterialien sind bevor-
zugt textile Flächengebilde in Form von Geweben oder Gewirken. Sie können aus Cellulose,
insbesondere Baumwolle, aus synthetischen Polymeren oder Mischungen dieser Fasern be-
stehen.

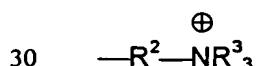
Erfindungsgemäße Polysiloxane besitzen ausgeprägte Hydrophilie. Die Quaternisierung der
zugrundeliegenden aminofunktionellen Polysiloxane läuft mit mindestens zufriedenstellender
Geschwindigkeit ab. Wässrige Lösungen oder Dispersionen dieser Polyorganosiloxane zeigen
eine nur geringe Tendenz zur Schaumbildung, sie besitzen eine ausgezeichnete Stabilität bei
Lagerung, und sie verleihen den damit ausgerüsteten Textilien angenehm weichen Griff.

Erfindungsgemäße Polyorganosiloxane enthalten mindestens einen Rest, in dem ein quater-
nierter Stickstoffatom vorliegt, also ein Stickstoffatom, das an 4 Kohlenstoffatome gebunden
ist und somit eine positive Ladung aufweist. Sie können auch mehrere quaternierte Stickstoff-
atome enthalten, wie aus den oben gemachten Aussagen hervorgeht. Alle zugehörigen Anio-
nen sind entweder das Methylsulfatanion, das Chloridion, das Benzolsulfonatanion oder Tolu-
olsulfonatanion. Geeignet sind hierbei Anionen der 2-, der 3- oder der 4-Toluolsulfinsäure
oder Gemische davon. An das quaternisierte Stickstoffatom ist neben den aus der Formel (I)
hervorgehenden Resten R, welche für diesen Fall nicht für Wasserstoff stehen, als vierter
Substituent ebenfalls ein Rest R gebunden, der nicht für Wasserstoff steht.

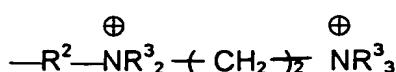
In einer bevorzugten Ausführungsform enthält ein erfindungsgemäßes Polyorganosiloxan min-
destens einen Rest Z der Formel



oder der Formel



oder der Formel



worin alle Reste R^3 unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen und wobei das zugehörige Anion das Methylsulfatanion, das Chloridanion, das Benzolsulfonatanion oder ein Toluolsulfonatanion ist.

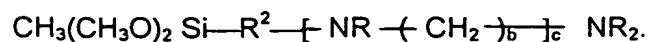
Es ist jedoch auch möglich, daß in keinem der anwesenden Reste Z ein quaternisiertes Stickstoffatom vorliegt. In diesem Fall muß mindestens einer der Reste Y ein quaterniertes Stickstoffatom der angegebenen Struktur enthalten. Vorzugsweise ist jedoch an jedes der beiden endständigen Siliciumatome höchstens ein einziger stickstoffhaltiger Rest Y gebunden.

Falls einer oder mehrere der Reste Y für einen Rest der Formel (III) mit $R^1=H$ stehen, so können erfindungsgemäße Polyorganosiloxane den zusätzlichen Vorteil aufweisen, daß sie über die in Formel (III) anwesende OH-Gruppe mittels eines Cellulosevernetzers an die OH-Gruppen einer Cellulosefaser gebunden werden können, wodurch die Permanenz der Ausstattung auf dem textilen Fasermaterial erhöht wird.

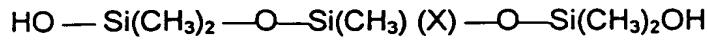
Neben der erwähnten quaternären, mindestens ein Stickstoffatom enthaltenden Gruppe müssen erfindungsgemäße Polyorganosiloxane mindestens eine weitere funktionelle Gruppe der oben erwähnten Art enthalten. Hierdurch werden die genannten Vorteile erfindungsgemäßer Polyorganosiloxane erreicht. Wichtig ist hierbei, daß in erfindungsgemäßen Polyorganosiloxane entweder mindestens ein Rest X enthalten sein muß, welcher der Formel (II) entspricht oder daß mindestens einer der Reste Y ein Rest der Formel (I), der Formel (III), der Formel (IV) oder der Formel (V) sein muß.

Die Herstellung erfindungsgemäßer Polyorganosiloxane kann nach allgemein bekannten Methoden erfolgen. Es ist z.B. möglich, als Ausgangsverbindung ein lineares Oligo- oder Polyorganosiloxan zu verwenden, welches Endgruppen der Formel $(CH_3)_2(Y_2)Si—O—$ aufweist. Solche Oligo- oder Polysiloxane sind auf dem Markt erhältlich. Zweckmäßigerweise verwendet man solche Ausgangsverbindungen, welche noch kein quaterniertes Stickstoffatom enthalten.

Das als Ausgangsmaterial dienende Oligo- oder Polysiloxan kann mittels der bekannten Äquilibrierungsreaktion unter alkalischer Katalyse mit einem cyclischen oder linearen Oligo- oder Polysiloxan unter Kettenverlängerung umgesetzt werden. Als cyclische Siloxane kommen hier vor allem Octamethylcyclotetrasiloxan oder Hexamethylcyclotrisiloxan in Betracht. Sollen erfindungsgemäße Polyorganosiloxane einen oder mehrere Reste Z der Strukturformel (I) enthalten, so wird die Äquilibrierungsreaktion in Gegenwart des entsprechenden Methyldialkoxysilans durchgeführt, z.B. in Gegenwart von



Die Herstellung von erfindungsgemäß Polysiloxanen mit Resten X der Formel (II) gelingt dadurch, daß bei der Äquilibrierungsreaktion zusätzlich ein Trisiloxan der Formel



oder der Formel



mitverwendet wird. Synthesen dieser Art sind beschrieben in der EP-A 578 144.

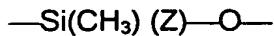
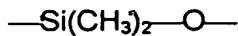
Der letzte Schritt der Synthese erfindungsgemäßer Polyorganosiloxane ist die Quaternisierung eines oder mehrerer Stickstoffatome. Dies kann durch Umsetzung mit Alkylchlorid, Dimethylsulfat, Benzolsulfonsäurealkylester oder Toluolsulfonsäurealkylester erfolgen.

10 Falls erfindungsgemäße Polyorganosiloxane nicht in Wasser löslich oder selbstdispersierbar sind, lassen sich wässrige Dispersionen der Polyorganosiloxane nach bekannten Verfahren erhalten, z.B. indem man das Polysiloxan in eine Zusammensetzung einröhrt, welche Wasser und einen oder mehrere Dispergatoren enthält, und ggf. anschließend mechanisch homogenisiert. Je nach Art und Menge der hierbei verwendeten Materialien kann die Herstellung der

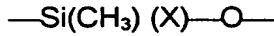
15 Dispersion bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur erfolgen.

Patentansprüche

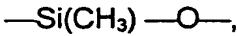
1. Fließfähiges, nichtvernetztes Polyorganosiloxan, welches folgende Struktureinheiten



5 und

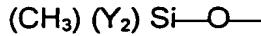


sowie gegebenenfalls folgende Struktureinheit aufweist,



10 wobei diese Struktureinheiten beliebig über die Polysiloxankette verteilt sein können,

wobei die beiden Endgruppen des Polyorganosiloxans durch Einheiten der Formel



15 gebildet werden,

worin alle anwesenden Reste Z unabhängig voneinander für CH₃ oder für einen Rest der Formel (I)



stehen

20 oder für einen Rest dieser Formel (I) stehen, in dem eines oder mehrere der anwesenden Stickstoffatome in quaternisierter Form vorliegen,

wobei X für CH₃ oder für einen Rest der Formel (II)



steht, wobei alle Reste R unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkylrest

25 mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, alle Reste R¹, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für H oder CH₃, alle Reste R² unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen und jeweils höchstens einer der Reste R⁴ und R⁵ für CH₃ steht,

b für eine Zahl von 2 bis 6 steht,

30 c für 0 oder 1 steht,

d für eine Zahl von 2 bis 25 steht,

wobei alle anwesenden Reste Y unabhängig voneinander für einen Rest der Formel (I)

stehen oder für einen Rest der Formel (I), in dem eines oder mehrere der Stickstoffatome in quaternisierter Form vorliegen, oder wobei alle Reste Y unabhängig voneinander für einen Rest der Formel (III) oder (IV) oder (V)

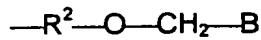
35



(III)



(IV)



(V)

5 stehen,

wobei B der einwertige, von Ethylenoxid abgeleitete Rest oder ein Rest der Formel



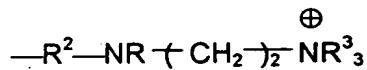
oder wobei alle Reste Y unabhängig voneinander für

CH_3 , OH oder OR stehen,

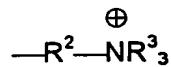
10 wobei das Polysiloxan mindestens einen Rest der Formel (I) enthält, in dem mindestens ein Stickstoffatom an 4 Kohlenstoffatome gebunden ist und somit in quaternisierter Form vorliegt, wobei das zugehörige Anion das Methylsulfatanion, das Chloridanion, das Benzolsulfonatanion oder ein Toluolsulfonatanion ist,

15 wobei für den Fall, daß das Polysiloxan keinen Rest der Formel (II) enthält, mindestens einer der Reste Y ein Rest der Formel (I), (III), (IV) oder der Formel (V) ist.

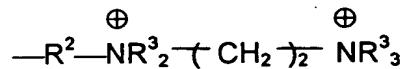
2. Polyorganosiloxan nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens einen Rest Z der Formel



20 oder der Formel



oder der Formel



30 enthält, worin alle Reste R^3 unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen und wobei das zugehörige Anion das Methylsulfatanion, das Chloridanion, das Benzolsulfonatanion oder ein Toluolsulfonatanion ist.

3. Wässrige Lösung oder Dispersion, welche ein Polyorganosiloxan gemäß Anspruch 1 oder 2 enthält.

4. Verwendung einer Dispersion gemäß Anspruch 3 zur Behandlung von Fasermaterialien.

Zusammenfassung

Es werden Polyorganosiloxane beschrieben, welche mindestens einen Rest enthalten, in dem ein quaternisiertes Stickstoffatom vorliegt. Außerdem enthalten die Polysiloxane noch mindestens einen weiteren polaren Rest.

5 Die Polyorganosiloxane lassen sich in stabile wässrige Lösungen oder Dispersionen überführen, welche sich ausgezeichnet zur Ausrüstung textiler Fasermaterialien eignen.

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**